

PROCEDE D'ASSEMBLAGE PAR COLLAGE DE SUBSTRATS HYDROPHOBES ET OLEOPHOBES DESTINES AU MARCHÉ DE L'EMBALLAGE

5 La présente invention a pour objet un procédé d'assemblage par collage de substrats rendus oléophobes et hydrophobes mettant en œuvre un adhésif à base de copolymères blocs du styrène. Elle a également pour objet des adhésifs permettant le collage de substrats dits difficiles tels que ceux rendus oléophobes et hydrophobes.

10 Le collage des matériaux de l'industrie de l'emballage, notamment le papier et le carton, est une technique bien connue. Dans la pratique, les industriels utilisent une large gamme d'adhésifs et notamment les adhésifs thermofusibles, très souvent dénommés par les professionnels Hot Melt ou HMA, initiales en anglais pour Hot Melt Adhesives, abréviation qui sera utilisée
15 par la suite pour les désigner. Ces HMA sont généralement composés des principaux constituants suivants : un polymère qui confère à l'adhésif final sa structure, un « tackifiant » agent principal d'adhésion et un plastifiant tel une cire ou une huile minérale qui apporte à l'adhésif ses propriétés thermiques et rhéologiques.

20 Dans la grande majorité des cas, le choix de l'adhésif sera basé en premier lieu sur la sélection du polymère. Le polymère utilisé dans les HMA est constitué par exemple par les copolymères de type éthylénique tels que l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), les poly-alphaoléfines amorphes (APAO), les polyoléfines synthétisées par catalyse métallocène, les polyéthylènes de
25 bas poids moléculaire ou encore les polypropylènes amorphes. Il est aussi proposé pour le polymère les copolymères blocs du styrène où ce dernier est associé à un co-monomère tel que l'isoprène ou le butadiène, des formes hydrogénées de ces composants. Le choix se fera naturellement sur un critère de propriété structurelle mais qui tient largement compte de la notion de prix
30 des matières premières.

Toutefois, certaines variantes d'emballage posent des problèmes spécifiques d'adhésion, les emballages « difficiles », ce qui est notamment le cas des emballages (carton pour étuis, kraft pour sacs, etc ...) préalablement

traités afin de leur conférer une résistance aux liquides (hydrophobes) et aux huiles et graisses (lipophobes) . Par ailleurs, ce type d'emballage qui doit naturellement présenter tous les avantages classiques connus en termes de protection des matières à emballer, robustesse, longévité, aspect ou diverses autres fonctionnalités peut être soumis à des variations importantes de températures allant généralement de -10°C à $+40^{\circ}\text{C}$, voire de -40°C à $+80^{\circ}\text{C}$. En effet, la préparation de produits alimentaires par exemple, ainsi que leur conservation ou les conditions dans lesquelles ils sont stockés, nécessitent que l'emballage soit résistant et continue d'assurer sa fonction sous des températures extrêmes. Ainsi, les collages doivent être efficaces au cours de l'ensemble des opérations de conditionnement ou du cycle de vie de l'emballage.

L'amélioration permanente des propriétés barrières à l'eau, aux huiles et corps gras, des supports destinés au marché de l'emballage, en raison notamment de l'évolution et l'efficacité des traitements en masse ou en « size press » (sur le recto et le verso) par des polymères fluorés toujours plus performants, fait qu'il est parfois difficile de coller efficacement ce type de supports, avec les adhésifs habituels notamment lorsque l'emballage est soumis à des variations de température importantes.

Un exemple récent de cette évolution est l'utilisation de composés fluorés tels que les polyacrylates fluorés dans le traitement des supports à destination de l'emballage afin de leur conférer des propriétés barrières oléophobes et hydrophobes à savoir à la fois un haut niveau de résistance à l'eau et un haut niveau de résistance aux huiles et corps gras.

Ces composés fluorés de différents types sont mis en œuvre en phase aqueuse et sont donc hydrosolubles. Ce sont soit de petites molécules fluorées, par exemple des sels de phosphates fluorés ou des sels de sulfates fluorés soit des copolymères acryliques fluorés c'est-à-dire des copolymères dont au moins un monomère comporte un motif perfluoré, les autres monomères non fluorés étant acryliques ou vinyliques. Ce dernier type de composés fluorés sont des latex fluorés, c'est-à-dire des dispersions de copolymères dans l'eau en présence d'un tensio-actif, soit des copolymères

hydrosolubles ou hydrodispersibles, copolymères en général de type cationique.

Ces composés fluorés sont mis en œuvre soit dans la masse du substrat, par exemple le papier, soit en surfacage dudit substrat.

5 L'adhésif doit pouvoir répondre à toute une série de contraintes parfois contradictoires liées aussi bien aux conditions d'utilisation de l'emballage qu'à la nature des divers substrats mis en œuvre, matériaux identiques ou différents ou composites, la plupart du temps à base de papier ou de carton, mais aussi de métal (aluminium) ou de plastiques (polyéthylène, polypropylène,
10 polyéthylène téréphtalate, polystyrène...) dont l'un au moins est un substrat rendu difficile par un traitement à base de composés fluorés tels que les polyacrylates fluorés. Il faut également ajouter que les conditions opératoires d'application des colles jouent un rôle important.

Afin d'illustrer la diversité des contraintes on peut citer pour le collage
15 des sacs

- le collage des poignées où la colle doit être déposée sur le support traité par un composé fluoré. Outre la qualité du collage, la cohésion de la colle est importante pour cette application.

- le collage longitudinal où le cordon étant déposé sur le bord d'un
20 des substrats à assembler, le temps ouvert de l'adhésif est le paramètre critique pour cette étape du fait de la cadence machine. Il est compris généralement entre 1 et 10 s.

- le collage transversal où le cordon de colle est déposé sur la laize de l'un des substrats à assembler. La machinabilité est ici le paramètre critique
25 pour cette étape, le filant du hot melt pouvant engendrer des encrassements machine lors de l'application.

- le collage du fond ou de la fermeture du sac: il s'agit principalement d'une application visée par les sacs « pinch bottoms ». Le(s) cordon de colle étant (sont) déposé(s) sur le(s) support(s), la vitesse de prise
30 ainsi que la machinabilité sont ici les paramètres critiques. Le contenu étant chaud, lors de fermeture du sac, l'adhésif doit résister à des températures de l'ordre de 60°C au moins, pour ne pas se réouvrir.

Dans le domaine de la confection d'étuis, il faut noter pour :

- la formation d'étui où le cordon de colle est déposé sur la patte de l'étui ou côté traité. L'adhésif doit avoir bonnes performances entre -10°C à $+60^{\circ}\text{C}$, pour le conditionnement et le transport des étuis.

5 - la fermeture d'étui où le cordon de colle est déposé sur le ou les rabats en carton. La vitesse de prise, sa tenue en température ainsi que sa machinabilité sont ici les paramètres critiques.

Les mises en œuvre ici décrites, sont simplement des exemples des difficultés les plus communément rencontrées.

10 L'adhésif doit pouvoir être utilisé pour n'importe quel assemblage dont l'un des supports, au moins, a subi un traitement hydrophobe et oléophobe.

L'adhésif doit donc avoir des caractéristiques très spécifiques et parfois contradictoires, temps de prise court, bon pouvoir mouillant, très bon comportement thermique de l'adhésion après des cycles de températures
15 situés entre -10°C et $+60^{\circ}\text{C}$, voire entre -40°C et $+80^{\circ}\text{C}$ ainsi qu'une faible viscosité du fait du traitement fluoré.

Le procédé selon l'invention entend résoudre ce problème, notamment par une sélection du polymère et de sa structure.

L'invention a pour objet un procédé d'assemblage par collage de
20 substrats dits difficiles destinés à la confection d'emballage, lequel consiste à appliquer sur l'un au moins des substrats un adhésif comprenant de :

a) 5 à 50 % en poids de copolymère bloc obtenu à partir de monomères styréniques et d'au moins un autre co-monomère tel qu'éthylène, propylène, isoprène, butadiène, butylène ou tout autre co-monomère formant un milieu
25 diphasique avec la phase styrène.

b) 20 à 60 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique.
ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 5 et 150°C ,

30 c) 0 à 20 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase styrénique

d) 5 à 25 % en poids d'au moins une cire, parmi les cires classiquement utilisées dans les adhésifs thermofusibles ayant un point de fusion compris entre 70 à 120°C.

5 e) 3 à 20 % en poids de plastifiants liquides classiquement utilisés dans les adhésifs thermofusibles comme des huiles minérales, à caractère paraffinique ou naphénique, ou encore des polybutènes ou des phtalates, ledit adhésif présentant une viscosité comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C et un point de ramollissement, mesuré selon la méthode dite du bille-anneau, compris entre 75 et 120°C.

10 L'adhésif du procédé de l'invention peut comprendre éventuellement des additifs divers tels que des antioxydants...

Le constituant a) selon le procédé de l'invention, (le copolymère) possède une structure de type di-blocs, tri-blocs ou multiblocs, linéaire, radial ou étoilé, le bloc intermédiaire étant constitué d'au moins un des co-monomères énumérés ci-dessus et peut subir une phase d'hydrogénation. Le copolymère bloc ou le mélange de copolymères blocs comprend un pourcentage massique de la phase styrène dans le polymère compris entre 10 et 40 % et de préférence entre 20 et 35 %, un pourcentage massique de structures di-blocs dans le polymère variable généralement compris entre de 0 et 50%, un indice d'écoulement (MFI = Melt Flow Index) mesuré selon la condition n°10 de la norme NFT 51-016 compris entre 2 et 70 g/10min.

20 Le constituant a) est préférentiellement un copolymère bloc styrène – éthylène butylène – styrène (noté SEBS) ou toute autre structure proche. Il est possible de mélanger ce constituant a) à d'autres polymères tels que les copolymères de l'éthylène, polyoléfines, polymères obtenus par voie de catalyse métallocène. La teneur de l'adhésif en constituant a) en général comprise entre 5 et 50 % en masse est de préférence comprise entre 15 et 30 %.

30 Le constituant b) est choisi majoritairement parmi les résines classiquement utilisées dans les adhésifs thermofusibles telles que :

- la colophane ou ses dérivés, ester de colophane, éventuellement hydrogénés,

- les polyterpènes, les terpène-phénoliques ou leurs dérivés,
- les polymères éventuellement hydrogénés issus de coupes aliphatiques ou aromatiques ou les mélanges de ces coupes,

ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris
5 entre 5 et 150°C, de préférence entre 70 et 125°C. La résine majoritaire sera de préférence non aromatique à caractère polaire marqué. La teneur en constituant b) est comprise entre 20 et 60 % en masse et de préférence entre 35 et 55%.

Le constituant c) est constitué par une résine ou un mélange de résines
10 classiquement utilisées tels que les polymères issus de coupes aromatiques, ou bien des poly- alphas-méthylstyrène. Elle est choisie de préférence parmi les résines issues de la polymérisation d'alphaméthylstyrène par exemple ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 80 et 160°C. La teneur en constituant c) est comprise entre 0 et 20 % en masse et de
15 préférence entre 5 et 15%.

Le constituant d) est choisi majoritairement parmi les cires dites microcristallines classiquement utilisées dans les adhésifs thermofusibles, ayant un point de fusion (méthode ASTM D127) compris entre 70 et 100°C, préférentiellement entre 80 et 95°C. En quantité minoritaire le constituant d)
20 peut contenir des cires de synthèse comme les polyoléfines à chaînes courtes et plutôt linéaires, obtenues par polymérisation selon des procédés classiques (Ziegler Natta ; Fischer Tropsch), dont le point de fusion mesuré selon la norme (méthode ASTM D127) est élevé, généralement compris entre 80 et 150°C et de préférence entre 90 et 120°C. La teneur en constituant d) est comprise
25 entre 5 et 25%, et de préférence entre 10 et 17 % en masse.

Des polymères d'autre nature peuvent être présents de façon minoritaire dans l'adhésif, par exemple les copolymères éthylène-vinyl acétate (EVA), les polyoléfines de procédés ou de natures divers, les autres copolymères blocs du styrène.

30 Les additifs divers seront par exemple les antioxydants classiquement utilisés dans les adhésifs thermofusibles ou dans l'industrie de transformation

des thermoplastiques tels que les dérivés phénoliques encombrés, les phosphites ou leurs mélanges.

La viscosité de l'adhésif thermofusible du procédé de l'invention sera comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C et de préférence entre 700 et 1400.

5 Son point de ramollissement mesuré selon la méthode dite du bille-anneau connue de l'homme de l'art sera compris entre 75 et 120°C.

L'adhésif selon le procédé de l'invention est obtenu en mélangeant a), b), c), d) et e) ainsi que les additifs éventuels, par tout moyen convenable, par exemple par simple mélange à une température comprise entre 150 et 170°C.

10 L'adhésif est aisément caractérisable par analyse chimique selon les procédés classiques de déformulation et d'identification des différentes fractions, notamment par spectrométrie Infra-Rouge, résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C , micro-analyse élémentaire, chromatographie par perméation de gel ou haute-performance ou encore par calorimétrie
15 différentielle (DSC ou Differential Scanning Calorimetry).

Sur un plan pratique les adhésifs du procédé de l'invention sont appliqués selon les méthodes classiques utilisées dans le domaine des adhésifs thermofusibles, sur la chaîne de conditionnement ou au contraire en marge de celle-ci. A partir d'un bac fondoir, à l'aide de tuyaux chauffés et
20 calorifugés, par buses d'extrusion : dépose contrôlée d'un ou plusieurs cordons sur un premier support, accostage du deuxième support avec éventuellement pressage du joint d'adhésif ainsi réalisé. Les HMA de faibles viscosités peuvent être appliqués par tout autre moyen possible comme par exemple buse à lèvres, buses multitraits, disque, empreinte ou encore par le procédé Sift Proof
25 développé par la société Nordson. La température de l'adhésif au moment de l'application est classiquement comprise entre 150 et 180°C.

Ce type de procédés est conduit selon certains paramètres spécifiques. Par exemple le temps ouvert machine est le temps qui s'écoule entre l'application de l'adhésif sur le premier substrat et l'accostage du deuxième
30 substrat.

Le temps de pressage machine, quant à lui, est le temps immédiatement après collage pendant lequel les deux substrats collés sont

maintenus au contact avec une force au moins égale à la force de réouverture de l'emballage sans adhésif.

L'adhésif est appliqué sur des substrats minces, c'est à dire d'une épaisseur généralement comprise entre 0,05 et environ 2 mm, ces substrats pouvant être partie d'une structure complexe plus épaisse. Ce substrat peut
5 souvent être à base de papier ou de carton, comme du kraft vierge ou recyclé, ayant une densité faible ou au contraire un substrat mince compact, éventuellement traités par composé fluoré ou en surface par des vernis acryliques ou réticulés UV, ou des revêtements spécifiques, éventuellement
10 avec des zones non revêtues, réserves, pour permettre la dépose et l'accrochage de l'adhésif sur le substrat.

La nature des divers substrats mis en œuvre est choisie parmi des matériaux identiques ou différents ou composites, la plupart du temps à base de papier ou de carton, de métal par exemple l'aluminium ou de plastiques tels
15 que le polyéthylène, le polypropylène, le polyéthylène téréphtalate, le polystyrène, ...

EXEMPLES

Le procédé de l'invention est illustré par 6 exemples dans lesquels ont
20 été comparées dans des conditions représentatives de l'utilisation, les performances de diverses formules HMA de l'art antérieur et des HMA selon l'invention.

Pour évaluer les performances des HMA dans le procédé selon l'invention, divers tests sont réalisés : les déterminations de viscosité, de temps
25 ouvert, de temps de prise, de tenue chaleur et en température (- 10°C à + 60°C).

- Pour évaluer le temps ouvert, on dépose, avec un temps de prise de 1 s, à une température de 170 °C, sur un carton standard à double cannelure (couvertures 140 et 200 g/m² avec un cobb à 1800 respectivement
30 de 135g/m² et 145 g/m² mesuré selon la norme EN 20535), un cordon d'adhésif, à une quantité de 2 g au mètre linéaire, puis on affiche sur ledit carton un second carton de même nature après des délais successifs de 1, 2,

3, 4, 5... secondes et cela tant que le défilage du carton est inférieur à 90 % de la surface couverte par le joint d'adhésif. Le temps ouvert correspond à la durée maximale au terme de laquelle l'adhésif solidarise les deux cartons.

- Le temps de prise est évalué en effectuant l'opération inverse avec un adhésif ayant un temps ouvert de 1 s et en effectuant l'opération de décollage des deux cartons après des délais successifs de 1, 2, 3, 4, 5... secondes et cela jusqu'à ce que l'adhésif ait solidarisé les deux cartons, c'est-à-dire que l'on obtienne plus de 90 % de défilage de la surface de carton encollé. Le temps de prise correspond à la durée minimale au terme de laquelle l'adhésif solidarise les deux cartons.

- La tenue chaleur est évaluée à l'aide de la méthode S.A.F.T. (shear adhesion failure temperature) : les échantillons sont préparés de la même façon que pour la détermination des temps ouvert et temps de prise, sur des supports souples de type INTEGRAL®, ALIPACK® ou des cartons traités par composé fluoré. Une journée après le collage, l'un des supports est suspendu tandis qu'à l'autre on accroche une masse de 250 g (pour une largeur d'échantillon de 5 cm), provoquant ainsi une force de fluage sur le cordon d'adhésif. L'ensemble est mis en étuve et subi une montée en température à partir de 23°C à raison de 5°C par demi-heure. Le résultat du test est la température à laquelle l'assemblage a cédé sous la contrainte de fluage.

- Les tests de tenue en température sont faits de la même façon que pour l'évaluation du temps ouvert, mais les supports employés sont des supports souples de type INTEGRAL®, ALIPACK® ou des cartons traités par composé fluoré. Après collage manuel, avec un cordon d'adhésif de 2 g/mètre linéaire, à 170°C et un temps de pressage de 1 s, les échantillons sont soumis à la température convenue, dans une étuve ventilée. L'opération est effectuée sur au moins 4 échantillons dont on prend la moyenne.

Les supports utilisés pour nos tests, sont des papiers ou des cartons traités FORAPERLE® 325 à une concentration de 3 % environ.

Par mesure de l'oléophobie sur ces supports fibreux cellulosiques, selon la méthode normalisée du kit test TAPPI 559, on trouve des valeurs entre

8 et 12, voire supérieure à 12. En outre, les caractéristiques typiques pour le papier kraft sont les suivantes :

CARACTERISTIQUES	UNITE	MOYENNE
Poids M ²	Grs/m ²	70
Humidité	%	4.6
Ch. Rupture SM	KN/m	6,5
Ch. Rupture ST	KN/m	3,0
Allongement SM	%	2
Allongement ST	%	6.5
Déchirure SM	mN	750
Déchirure ST	mN	840
Eclatement sec	Kpa	270
Cobb eau	Grs/m ²	25
Porosité Lhomargy bords	ml/min	1150
Porosité Lhomargy milieu	ml/min	1300

Les matières premières utilisées dans les exemples sont les suivantes :

Kraton® G1652	Copolymère d'éthylène-butylène et de styrène, Melt Index 10, % styrène 30 et; pas de diblock, commercialisé par Kraton Polymers
Kraton® G1726	Copolymère d'éthylène-butylène et de styrène, Melt Index 65, % styrène 30 et 70 % diblock, commercialisé par Kraton Polymers
Kraton® G1657	Copolymère d'éthylène-butylène et de styrène, Melt Index 8, % styrène 13 et 30 % diblock, commercialisé par Kraton Polymers
Evatane® 18-500	EVA Melt Index 500, vinyl acétate 18%, commercialisé par Atofina
Evatane® 28-420	EVA Melt Index 420, vinyl acétate 28%, commercialisé par Atofina
Evatane® 33-400	EVA Melt Index 400, vinyl acétate 33%, commercialisé par Atofina
Vestoplast® 704	APAO riche en propène, de point de ramollissement 105°C (DIN 52011 modified), de viscosité 3500 mPa.s à 190°C (DIN 53019 modified), commercialisé par Degussa Hüls
Vestoplast® 408	APAO riche en butène, de point de ramollissement 118°C (DIN 52011 modified), de viscosité 8000 mPa.s à 190°C (DIN 53019 modified), commercialisé par Degussa Hüls
Régalez® 1078 (US)	C ₉ , obtenue par copolymérisation de α-méthyl-styrène, de vinyl-toluène et d'indène, totalement hydrogénée, de point de ramollissement 78°C (ASTM E28), commercialisée par Hercules
Régalez® 1018 (US)	C ₉ , obtenue par copolymérisation de α-méthyl-styrène, de vinyl-toluène et d'indène, totalement hydrogénée ; liquide, commercialisée par Hercules
Wintack® 95	Résine aliphatique en C ₅ , de point de ramollissement 95°C, commercialisée par Hercules

Piccotex® 120	Résine issue de la polymérisation de purs monomères de α méthyl-styrène, de point de ramollissement 120 °C (ASTM E 28), commercialisée par Hercules
Norsolène® W110	Résine issue de la polymérisation de purs monomères de α méthyl-styrène, de point de ramollissement 105-115°C (ISO 4625) commercialisée par Cray Valley
Foral® AX-E	Résine obtenue à partir de la colophane hydrogénée, de point de ramollissement 81°C (ASTM E 28), commercialisée par Hercules
Foral®85-E	Résine obtenue à partir de la colophane hydrogénée et estérifiée au glycérol, de point de ramollissement 85°C (ASTM E 28), commercialisée par Hercules
Dertophène® T	Résine terpène phénolique issue de la condensation des essences de térébenthines avec le phénol, de point de ramollissement 95°C (ASTM E28), commercialisée par DRT
Dertoline® DEG 2	Résine obtenue à partir de la colophane hydrogénée et esterfiée au diéthylène glycol, de point de ramollissement 35°C, commercialisée par DRT
Sylvarès® 540	Résine obtenue par copolymérisation du styrène avec α méthyl-styrène ou vinyl-toluène, de point de ramollissement 75°C, commercialisée par Arizona Chemical
Besquare® 185	Cire dite microcristalline, constituée d'hydrocarbures saturés à chaînes ramifiées et cyclisées, de point de ramollissement d'environ 90°C (ASTM D 127), commercialisée par Bareco Products.
Paraflint® H2	Cire dure cristalline de PE obtenue par le procédé Fischer Tropsch, de point de fusion DSC 105-110°C, de viscosité 10 mPa.s à 120°C, commercialisée par Sasol-Schumann
Napvis® D 200	Polybutène obtenu par polymérisation d'une coupe C ₄ contenant une forte proportion d'isobutène, de point d'écoulement 24°C, commercialisée par BP – Amoco
Primol® 352	Huile minérale à composés paraffiniques majoritaires, commercialisé par Esso France
Irganox®1010	Anti-oxydant phénolique commercialisé par Ciba Geigy

Les exemples y compris les exemples comparatifs qui suivent dont les résultats sont regroupés dans le tableau pages 12 et 13 feront mieux comprendre l'invention.

5

EXEMPLES 1 A 6 :

Les exemples 1 et 2 visent des adhésifs de première génération de l'art antérieur sur base EVA (ex. 1) et sur base APAO (ex. 2), les exemples 3 et 4 sont des exemples comparatifs utilisant des bases SEBS décrites dans l'art antérieur et les exemples 5 et 6 des exemples sur base SEBS selon le procédé de l'invention.

10

A la lumière de ces exemples, on constate que :

- Il est nécessaire de faire un choix judicieux du ou des SEBS à utiliser. Comme le montre l'exemple 4, les SEBS à bas MFI (Melt Flow Index) donnent une viscosité élevée impropre au procédé selon l'invention.

5 - L'utilisation de SEBS à MFI adapté (exemple 3) n'est cependant pas suffisante. Il faut notamment combiner un mélange d'huile et de cire selon l'invention, pour obtenir une bonne adhésion à -10°C .

- Les polymères amorphes de type APAO (exemple 2) ne permettent pas de remplir le cahier des charges en terme de vitesse de prise.

10 Quant aux EVA (exemple 1), ils ne sont pas assez polyvalents pour garantir un collage entre -10°C et $+60^{\circ}\text{C}$ sur les supports hydrophobes et oléophobes, dits difficiles, selon le procédé de l'invention.

- La combinaison de SEBS à MFI adapté, de résine hydrogénée polaire ainsi que d'huile et cire (exemple 5 et 6) selon l'invention est une
15 condition nécessaire pour répondre à l'ensemble du cahier des charges applicatif.

- La tenue thermique à $+60^{\circ}\text{C}$, avec des produits à faible viscosité, ne peut être atteinte qu'avec des SEBS à MFI adaptés, combinés à des cires. Ces dernières permettent de diminuer la viscosité des caoutchoucs, comme le
20 montre les exemples 5 et 6, sans pénaliser la tenue thermique.

- La tenue thermique à -10°C , combinée aux caractéristiques décrites ci-dessus est atteinte en déterminant avec exactitude le bon ratio polymère / résine (exemples 5 et 6). Un excès de résine a tendance à rigidifier l'adhésif, et détériorer la tenue à froid (exemple 3).

Constituants \ exemples	1 ^e	2 ^e	3 ^e	4 ^e	5 ^e	6 ^e
Kraton® G 1652				13,5	15	15
Kraton® G 1657			7,5	9,0		
Kraton® G 1726			5		10	10
Evatane ® 18-500	15					
Evatane ® 28-420	15					
Evatane ® 33-400	15					
Vestoplast® 704		26				
Vestoplast® 408		26				

Régalez® R1078			70			
Régalez® R1018			17			
Wintack®95				68,0		
Sylvares® 540	28					
Dertophène® T		29				
Foral® AX-E					17	12
Foral® 85					17,5	22,5
Norsolène® 110					15	15
Dertoline® DEG 2	9					
Paraflint® H2	17					
Besquare® 185					10	10
Napvis® D200		18				
Primol® 352				9,0	15	15
Irganox® 1010	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5
Viscosité (mPa.s) à 170 °C	1900	2000	460	5900	1200	1300
Temps ouvert (s)	10	>20	10	10	>10	>10
Temps de prise (s)	5-7	>20	4-6	5-7	5-7	5-7
Tenue à -10°C sur ALIPACK® ou INTEGRAL® ^c	50	RA	RA	RA	100	80
Tenue à -10°C sur carton traité FORAPERLE® ^c	RA	RA	RA	RA	85	RA
Tenue à + 60°C sur ALIPACK® ou INTEGRAL® ^c	RA	20	10	100	RC	30
Tenue à + 60°C sur carton traité FORAPERLE® ^c	RA	90	RC	100	100	RC
SAFT (°C) ^c	75	70	40	50	55	55

^a : comparatif ; ^b : selon l'invention ; ^c : Résultats exprimés en % défilage ; RA = rupture adhésive ; RC = rupture cohésive du joint d'adhésif

REVENDICATIONS

1) Procédé d'assemblage par collage de substrats rendus hydrophobes et oléophobes par traitement préalable au moyen d'un composé fluoré destinés au marché de l'emballage consistant à appliquer sur l'un au moins des substrats un adhésif thermofusible comprenant de :

- 5 à 50 % en poids d'au moins un copolymère bloc styrénique et de préférence 15 à 30 %,
- 20 à 60 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique et de préférence 35 à 55 %,
- 0 à 20 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase styrénique et de préférence 5 à 15 %,
- 5 à 25 % en poids d'au moins une cire thermofusible, et de préférence 10 à 17 %,
- 3 à 20 % en poids de plastifiants liquides classiquement utilisés dans les adhésifs thermofusibles,

tel que l'adhésif résultant de ce mélange présente :

- une viscosité comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C, et de préférence entre 700 et 1400 mPa.s.
- un point de ramollissement compris entre 75 et 120°C.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les copolymères blocs selon l'invention sont obtenus à partir de monomères styréniques et d'au moins un autre monomère tel que l'éthylène, le propylène, l'isoprène, le butadiène, le butylène ou tout autre monomère formant un milieu diphasique avec la phase styrène, constituant une structure de type di-blocs, tri-blocs ou multi-blocs, linéaires, radiales ou étoilés, le bloc intermédiaire étant constitué d'au moins un des monomères énumérés ci-dessus, lesdits copolymères blocs ou mélanges de copolymères blocs ayant :

- un pourcentage massique de la phase styrène dans le polymère compris entre 10 et 40 %, et de préférence entre 20 et 35 %,
- un pourcentage massique de structure diblocs compris entre 0 et 50 %,

- un indice d'écoulement (MFI = Melt Flow Index) selon la condition N°10 de la norme NFT 51- 016 compris entre 2 et 70 g/10min.

3) Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le copolymère bloc styrénique est un copolymère de type
5 Styène/Ethylène/Butadiène/Styrène (SEBS).

4) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la résine tackifiante ou le mélange de résines compatible avec la phase non styrénique est choisie parmi :

- la colophane ou ses dérivés, notamment les esters de colophane,
10 éventuellement hydrogénés,
- les polyterpènes, les terpènes-phénoliques ou leur dérivés,
- les polymères éventuellement hydrogénés issus de coupes aliphatiques ou aromatiques ou les mélanges de ces coupes,

15 ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 5 et 150°C, de préférence entre 75 et 120°C.

5) Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique est non aromatique à caractère polaire marqué.

6) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la résine
20 tackifiante ou le mélange de résines compatible avec la phase styrénique est choisie parmi les polymères issus des coupes aromatiques ou issus de la polymérisation de l'alpha méthyl styrène, ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 60 et 160°C.

7) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la cire est
25 choisie majoritairement parmi les cires dites microcristallines ayant un point de fusion mesuré selon la méthode ASTM D 127, compris entre 70 et 120°C et de préférence compris entre 80 et 95°C.

8) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le
30 plastifiant liquide ou le mélange de plastifiants liquides est choisi parmi les huiles minérales, à caractère paraffinique ou naphénique, les polybutènes ou les phtalates.

9) Adhésif thermofusible comprenant de :

- 5 à 50 % en poids d'au moins un copolymère bloc styrénique et de préférence 15 à 30 %,
- 20 à 60 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique et de préférence 35 à 55 %,
- 5 - 0 à 20 % en poids d'au moins une résine tackifiante compatible avec la phase styrénique et de préférence 5 à 15 %,
- 5 à 25 % en poids d'au moins une cire thermofusible, et de préférence 10 à 17 %,
- 3 à 20 % en poids de plastifiants liquides classiquement utilisés dans les adhésifs thermofusibles,

10 tel que l'adhésif résultant de ce mélange présente :

- une viscosité comprise entre 400 et 3000 mPa.s à 170°C, et de préférence entre 700 et 1400 mPa.s
- un point de ramollissement compris entre 75 et 120°C.

15 10) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que les copolymères blocs sont obtenus à partir de monomères styréniques et d'au moins un autre monomère tel que l'éthylène, le propylène, l'isoprène, le butadiène, le butylène ou tout autre monomère formant un milieu diphasique avec la phase styrène, constituant une structure de type di-blocs, tri-blocs ou

20 multi-blocs, linéaires, radiales ou étoilés, le bloc intermédiaire étant constitué d'au moins un des monomères énumérés ci-dessus, lesdits copolymères blocs ou mélanges de copolymères blocs ayant :

- un pourcentage massique de la phase styrène dans le polymère compris entre 10 et 40 %, et de préférence entre 20 et 35 %,
- 25 - un pourcentage massique de structure diblocs compris entre 0 et 50 %,
- un indice d'écoulement (MFI = Melt Flow Index) selon la condition N°10 de la norme NFT 51- 016 compris entre 2 et 70 g/10min.

11) Adhésif selon la revendication 10 caractérisé en ce que le copolymère bloc styrénique est un copolymère de type

30 Styène/Ethylène/Butadiène/Styrène (SEBS).

12) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la résine tackifiante ou le mélange de résines compatible avec la phase non styrénique est choisie parmi :

- 5 - la colophane ou ses dérivés, notamment les esters de colophane, éventuellement hydrogénés,
- les polyterpènes, les terpènes-phénoliques ou leur dérivés,
- les polymères éventuellement hydrogénés issus de coupes aliphatiques ou aromatiques ou les mélanges de ces coupes,

10 ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 5 et 150°C, de préférence entre 75 et 120°C.

13) Adhésif selon la revendication 12 caractérisé en ce que la résine tackifiante compatible avec la phase non styrénique est non aromatique à caractère polaire marqué.

14) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la résine 15 tackifiante ou le mélange de résines compatible avec la phase styrénique est choisie parmi les polymères issus des coupes aromatiques ou issus de la polymérisation de l'alpha méthyl styrène, ayant un point de ramollissement mesuré selon la norme EN 1238 compris entre 60 et 160°C.

15) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que la cire est 20 choisie majoritairement parmi les cires dites microcristallines ayant un point de fusion mesuré selon la méthode ASTM D 127, compris entre 70 et 120°C et de préférence compris entre 80 et 95°C.

16) Adhésif selon la revendication 9 caractérisé en ce que le 25 plastifiant liquide ou le mélange de plastifiants liquides est choisi parmi les huiles minérales, à caractère paraffinique ou naphénique, les polybutènes ou les phtalates.

17) Emballages constitués de substrats minces dont l'un au moins a été traité pour être rendu hydrophobe et lipophobe assemblés entre eux au moyen d'un adhésif des revendications 9 à 16.

30 18) Emballages selon la revendication 17 caractérisés en ce qu'ils sont constitués de matériaux identiques, différents ou composites choisis parmi

le papier, le carton, un métal tel que l'aluminium ou les plastiques tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polyéthylène téréphtalate et le polystyrène.